



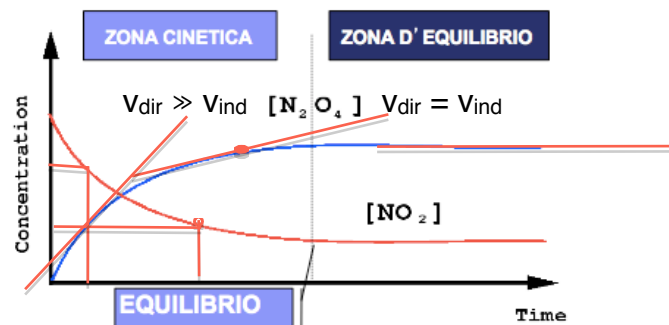
Velocità d'automobile
Giacomo Balla
1913

CINETICA CHIMICA

LO STUDIO DELLA VELOCITA' DELLE REAZIONI CHIMICHE

Di cosa si occupa la cinetica chimica?

Della **VELOCITÀ** delle reazioni, cioè del **TEMPO** impiegato da una reazione a raggiungere l'**equilibrio chimico**.



Quali sono gli obiettivi della cinetica chimica?

- Definire la **velocità di una reazione** in modo preciso e univoco.
- Individuare i **fattori che influenzano la velocità** delle reazioni chimiche.
- **Interpretare i dati sperimentali** con un **modello teorico** che descriva come avviene la reazione a livello molecolare (meccanismo di reazione).

Termodinamica e cinetica hanno un diverso approccio alle reazioni

Termodinamica	Cinetica
Fornisce le condizioni necessarie affinché una reazione possa avere luogo (criteri di spontaneità).	Fornisce le condizioni sufficienti affinché una reazione avvenga.
Ignora la variabile tempo .	Studia proprio l'evoluzione dei sistemi chimici nel tempo .
Si interessa soltanto dello stato iniziale dello stato finale del sistema .	Si interessa anche del cammino seguito dalla reazione, descritto dal meccanismo.
Considera soltanto le caratteristiche macroscopiche del sistema, quindi non necessita di alcuna ipotesi sulla struttura della materia.	Si occupa della struttura delle molecole.

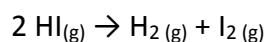
Qual è l'utilità pratica della cinetica?

- Poter fare delle **previsioni sul tempo** richiesto da una certa reazione per raggiungere l'equilibrio.
- Utilizzare i fattori che influenzano la velocità per **accelerare** una reazione troppo lenta (non economica) o **ritardare** una reazione troppo veloce (pericolosa o non selettiva).
- **Delucidare il meccanismo** consente di prevedere le conseguenze delle modificazioni strutturali sulla reattività (v. farmaci).

Cosa intendiamo per velocità di una reazione?

- La velocità rappresenta sempre la **variazione di una grandezza rispetto al tempo**: nel caso delle reazioni chimiche la grandezza che **varia è la concentrazione molare**.
- La definizione NON deve dipendere dalla specie che stiamo osservando nel tempo (es. $A + 2B \rightarrow$ prodotti).
- La velocità deve essere una **grandezza sempre positiva** (i reagenti diminuiscono nel tempo, i prodotti aumentano).
- La velocità deve essere una **grandezza INTENSIVA**, indipendente dalle dimensioni del sistema.

Ad esempio, data la reazione:



la **velocità di variazione di HI** deve essere **doppia** rispetto a quelle di H_2 e I_2 .

Da cui si ottiene l'espressione differenziale della velocità:

$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{d[\text{I}_2]}{dt}$$

Come si vede, la concentrazione di reagenti e prodotti può variare con velocità diversa. Qual è allora la velocità globale?

Si consideri la generica reazione: $aA + bB = cC + dD$

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Il segno negativo nella precedente relazione deriva dal fatto che i reagenti si consumano.

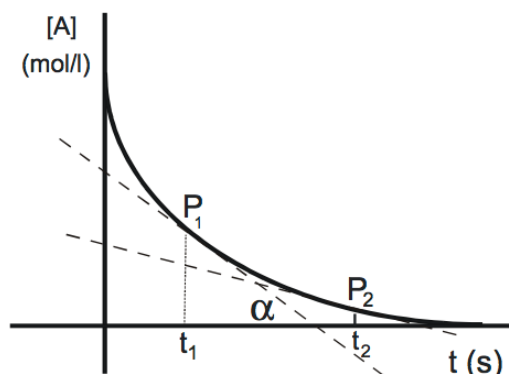
In generale, la legge cinetica può essere espressa nella seguente maniera:

ESPRESSIONE DIFFERENZIALE DELLA VELOCITÀ DI REAZIONE.

$$v = \frac{1}{n_i} \frac{dc_i}{dt}$$

n = coefficiente stechiometrico
 c = concentrazione molare

Ponendo in un diagramma cartesiano la concentrazione di una specie chimica A in funzione del tempo t , otteniamo il seguente grafico.



Nel grafico la **velocità istantanea è rappresentata dalla derivata della curva in un punto**. In pratica, è sufficiente calcolare la pendenza della retta tangente alla curva per determinare la velocità della reazione in quel determinato istante. Ovviamente, poiché la velocità dipende dalla concentrazione dei reagenti, **la pendenza della curva diminuisce e quindi con essa anche la velocità, man mano che la reazione procede e che i reagenti sono consumati.**

Cosa vuol dire studiare una reazione nel tempo?

- Significa **misurare la concentrazione** di una o più specie partecipanti alla reazione **in diversi momenti**.
- La raccolta dei dati sperimentali è quindi sostanzialmente un problema di analisi chimica quantitativa. Il METODO analitico adottato dipenderà dalla natura della specie scelta e dalla rapidità della tecnica in relazione alla velocità della reazione.

Quali tecniche possono essere utili?

- Misure di **pressione** (per le reazioni a cui partecipano gas).
- Analisi **spettroscopiche** (come varia nel tempo l'intensità di una banda di assorbimento; si prestano a misure in tempo reale).
- Metodi **elettrochimici** (es. misure di conducibilità).
- Misure **polarimetriche** (se la reazione provoca la comparsa o la scomparsa di sostanze otticamente attive).
- Analisi **cromatografiche** o **titolazioni** (effettuate su piccoli prelievi dalla miscela di reazione; richiedono l'arresto del processo).

Quali sono i fattori o parametri che influenzano la velocità?

- La natura chimica dei reagenti.
- Lo stato fisico dei reagenti (tipo di contatto): fondamentale solo nelle reazioni in fase eterogenea.
- La concentrazione dei reagenti.
- La temperatura: è il più importante di tutti; influenza molto di più la velocità di quanto influenzi l'equilibrio.
- La presenza di catalizzatori.
- Altri (luce, natura del solvente, velocità dell'agitazione,...).

Cos'è la legge cinetica?

È un'equazione differenziale che esprime matematicamente la dipendenza della velocità di reazione dalla concentrazione dei reagenti.

Consideriamo la generica reazione: $3A + 2B \rightarrow C + D$, la velocità di reazione può essere espressa anche nella forma

$$v = k[A]^n[B]^m$$

k: costante cinetica.

n: ordine di reazione rispetto al reagente A

m: ordine di reazione rispetto al reagente B

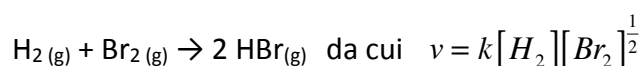
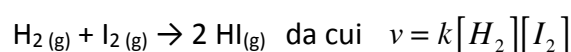
n e m devono essere trovati sperimentalmente.

La somma **$n + m$** è l'ordine globale della reazione.

Nota bene

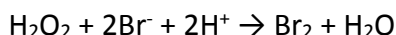
Gli ordini di reazione **NON** coincidono quasi mai con i coefficienti stechiometrici: non possono quindi essere dedotti, ma vanno determinati sperimentalmente.

Ad es. le reazioni di formazione di HI e di HBr sono del tutto analoghe dal punto di vista della stechiometria e della termodinamica, ma procedono con un **meccanismo** completamente diverso.

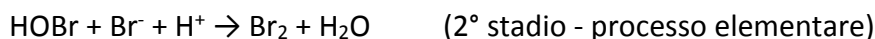
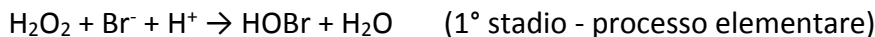


I meccanismi di reazione

Consideriamo la reazione:



Tre reagenti abbiamo cinque particelle, risulta molto improbabile che riescono scontrarsi tutte e cinque contemporaneamente. Il reale meccanismo delle azione è rappresentato da due processi successivi, ciascuno dei quali comporta la collisione di non più di tre particelle.

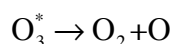


Ciascuno stadio della reazione rappresenta un **processo elementare**; ciascuno di essi è un semplice evento in cui avviene una determinata trasformazione.

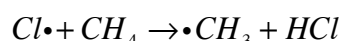
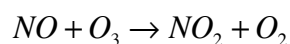
L'insieme dei processi elementari è detto **meccanismo di reazione**.

I processi elementari sono classificati in base alla loro MOLECOLARITÀ cioè al numero di molecole coinvolte.

Un processo unimolecolare dipende solo da una molecola di reagente. Sono processi unimolecolari le reazioni di decomposizione o riarrangiamento di una molecola eccitata.



Un processo bimolecolare coinvolge due molecole che reagiscono.



Un processo trimolecolare coinvolge tre molecole per volta. In genere, è rappresentato dall'associazione o dalla combinazione di due molecole o particelle resa possibile da una terza particella che ne assorbe l'energia in eccesso rilasciata dalla formazione dei nuovi legami chimici. Non sono noti processi superiori al trimolecolare.

In generale l'ordine di reazione non può essere predetto dalla stechiometria di reazione, mentre lo è l'ordine di un processo elementare.

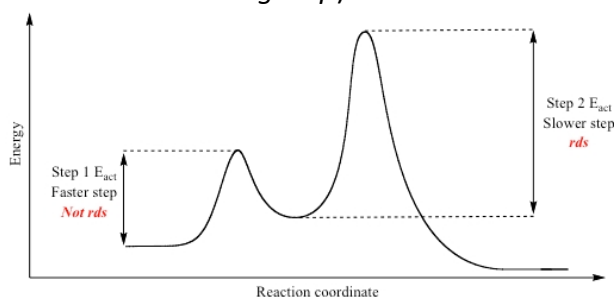
NB: Solo per i processi elementari molarità e ordine di reazione coincidono.

- Processo unimolecolare → è del primo ordine
- Processo bimolecolare → è del secondo ordine
- Processo trimolecolare → è del terzo ordine

Non è vero, però, il contrario!

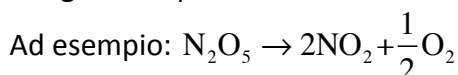
Meccanismi e leggi cinetiche

Se uno degli stadi è molto più lento degli altri, la velocità di reazione globale sarà limitata da esso e sarà esattamente uguale alla velocità dello stadio lento che è detto STADIO DETERMINANTE LA VELOCITÀ DI REAZIONE (rds - rate determining step).



Le reazioni del primo ordine (leggi cinetiche integrate)

La legge cinetica differenziale mostra come la velocità di reazione dipenda dalla concentrazione dei reagenti. È anche utile conoscere come le concentrazioni dipendano dal tempo: basta integrare l'equazione cinetica differenziale.



sperimentalmente si trova $-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$ (equazione del 1° ordine rispetto a N_2O_5)

poniamo $[\text{N}_2\text{O}_5] = C$

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C$$

$$-\frac{dC}{C} = k \cdot dt$$

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = k \cdot \int_0^t dt$$

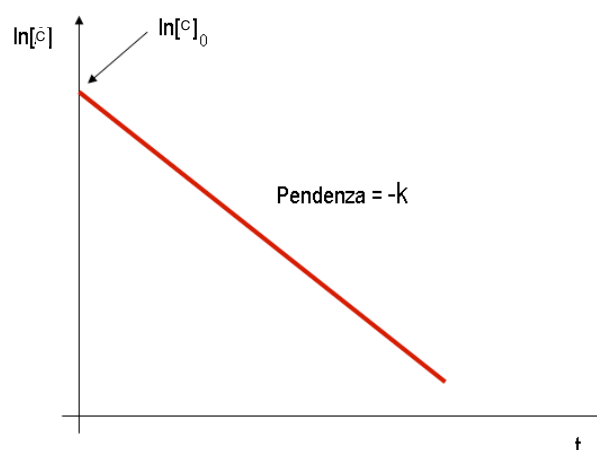
$$-\ln C \Big|_{C_0}^C = k \cdot t \Big|_0^t$$

$$-\ln \frac{C}{C_0} = k \cdot t$$

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k \cdot t \longrightarrow \boxed{\text{Rappresenta la retta di pendenza } -k}$$

$$\frac{C}{C_0} = e^{-kt}$$

$$C = C_0 \cdot e^{-kt}$$

**Come si scopre se una reazione è del primo ordine?**

- Con il METODO GRAFICO si riportano i dati sperimentali in un grafico cartesiano in cui t è l'asse delle ascisse, mentre $\ln c_A$ è l'asse delle ordinate. Compatibilmente con gli errori sperimentali, i punti dovrebbero individuare una retta, la cui pendenza (cambiata di segno) fornisce k .

- Con il METODO NUMERICO per ogni coppia di valori (t , c) si calcola un valore di k , utilizzando l'equazione cinetica integrata. Poi si controlla se i valori così ottenuti oscillano attorno ad un valore costante.

Il metodo del semiperiodo

Il semiperiodo o tempo di dimezzamento è il tempo necessario per ridurre del 50% la concentrazione iniziale del reagente.

In una reazione del primo ordine il semiperiodo NON dipende dal valore della concentrazione iniziale; quindi il tempo necessario per passare da 100% a 50% è uguale a quello richiesto per passare da 50 a 25% e così via.

Infatti:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k \cdot t_{1/2}$$

$$\ln \frac{\frac{1}{2}C_0}{C_0} = -k \cdot t_{1/2}$$

$$\ln \frac{1}{2} = -k \cdot t_{1/2}$$

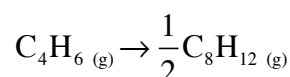
$$-\ln 2 = -k \cdot t_{1/2}$$

$$\ln 2 = k \cdot t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Le reazioni del secondo ordine

Consideriamo la reazione:



L'equazione cinetica differenziale di secondo ordine sarà:

$$-\frac{d[C_4H_6]}{dt} = k \cdot [C_4H_6]^2$$

poniamo $[C_4H_6] = C$

$$-\frac{dC}{C^2} = k \cdot dt$$

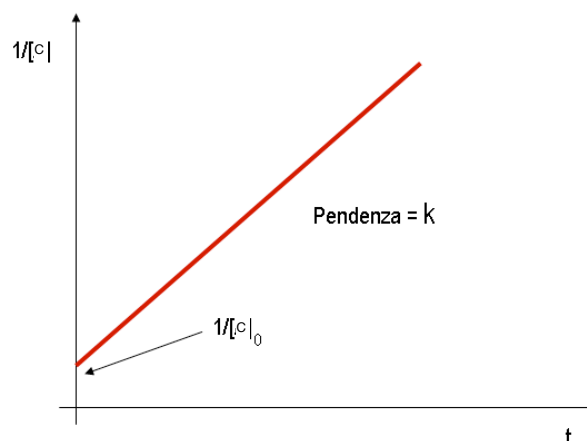
$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C^2} = \int_0^t k \cdot dt$$

$$\frac{1}{C} \Big|_{C_0}^C = k \cdot t \Big|_0^t$$

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k \cdot t$$

$$\frac{1}{C} = k \cdot t + \frac{1}{C_0}$$

Rappresenta la retta di pendenza k e intercetta $1/C_0$



Quindi riportando in grafico $1/C_A$ vs. t si ottiene una retta la cui pendenza fornisce k .

Il tempo di dimezzamento è stavolta inversamente proporzionale a C_A^0 :

$$t_{1/2} = 1 / (k C_A^0)$$

Il metodo dell'isolamento

Se un reagente partecipa alla reazione in GRANDE ECCESSO, la sua concentrazione varierà in misura trascurabile e potrà pertanto essere considerata con buona approssimazione COSTANTE. Ciò ha l'effetto di abbassare l'ordine globale della reazione e di facilitare la determinazione dell'ordine rispetto agli altri reagenti.

Come determinare la costante di pseudo-primo ordine

$$V = k [A]^n [B]^m$$

Se $[B]^m \gg [A] \approx \text{costante}$

allora possiamo inglobare in un'unica costante $k' = k [B]^m$

$$V = k' [A]^n$$

Da questa relazione si determina l'ordine n misurando la velocità di reazione a due diverse concentrazioni di A:

$$\frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{[A]_1}{[A]_2} \right)^n$$

da cui passando ai logaritmi

$$n = \frac{\ln \frac{v_1}{v_2}}{\ln \frac{[A]_1}{[A]_2}}$$

Reazioni di ordine zero

Presentano una cinetica di ordine zero quelle reazioni in cui la velocità è indipendente dalla concentrazione, secondo la legge del tipo

$$V = k [A]^0 = k$$

Un esempio di reazione di ordine zero è dato dalla decomposizione dell'ammoniaca su un filo di platino riscaldato. La velocità di decomposizione dell'ammoniaca rimane costante per tutto il processo.

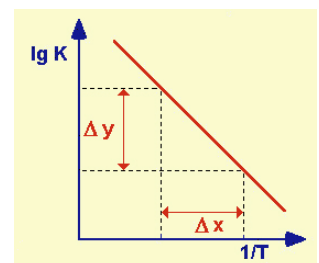
Il metodo differenziale

- Si basa sulla **misura diretta della velocità** della reazione al variare della concentrazione.
- Tale misura può essere effettuata per via numerica (rapporto incrementale) o per via grafica (pendenza della tangente).
- Il vantaggio è che non è necessario fare ipotesi sulla legge cinetica.
- Lo svantaggio è che il metodo è inevitabilmente affetto da notevoli errori, specie se la reazione è veloce.

$$V = k c^n$$

$$\log V = n \log c + \log k$$

Quindi si riporta in un grafico cartesiano il $\log V$ vs. $\log c$. la pendenza della retta fornisce l'ordine n della reazione rispetto al reagente considerato e l'intercetta fornisce la costante k .



L'approssimazione dello stato stazionario

Nei casi di reazioni consecutive resi più complessi dalla presenza di molti stadi o di passaggi reversibili, la difficoltà della risoluzione del sistema di equazioni differenziali cresce rapidamente. Si individuano allora tutti gli INTERMEDI INSTABILI, quelli che reagiscono con costanti cinetiche molto maggiori di quelle relative alla loro formazione.

Poiché le concentrazioni di questi intermedi saranno sempre molto piccole (tranne che negli istanti iniziali), si trascura la loro variazione nel tempo ponendo uguale a zero proprio la derivata della loro concentrazione rispetto al tempo.

Tale approssimazione riduce il sistema di equazioni differenziali ad un sistema di equazioni algebriche, molto più facile da risolvere.

Dipendenza della costante cinetica dalla T

Di regola, la k aumenta con la T in modo esponenziale.

I dati sperimentali sono con buona approssimazione riprodotti dalla legge di Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

A = fattore di frequenza (dipende poco dalla T)

E_A = energia di attivazione (esprime quanto la reazione è sensibile ad una variazione della T).

La teoria delle collisioni per le reazioni in fase gassosa

- Affinché una reazione $A + B$ possa avvenire è necessario che le molecole dei reagenti entrino in **collisione**.
- La teoria cinetica dei gas permette di calcolare la frequenza degli urti tra le molecole di A e di B e mette in evidenza che tale frequenza aumenta all'aumentare della concentrazione molare di A e di B e della temperatura.

L'urto è una condizione necessaria ma non sufficiente

Se la frequenza degli urti fosse l'unico fattore che determina la velocità delle reazioni, già a T ambiente tutte le reazioni bimolecolari sarebbero velocissime, complete in frazioni di secondo.

Anche la dipendenza dalla T sarebbe diversa, in quanto la frequenza delle collisioni aumenta con la radice quadrata di T.

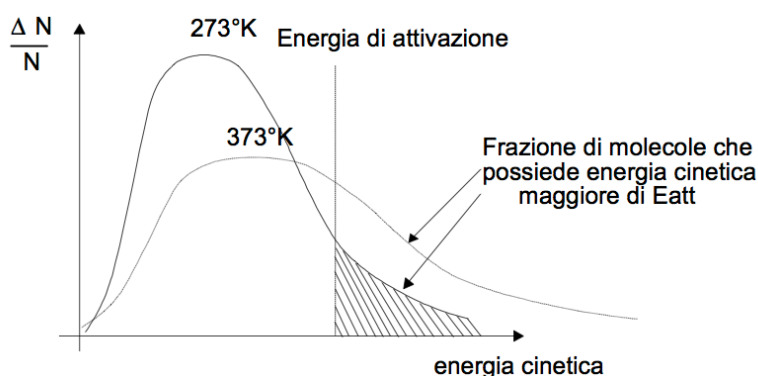
Poiché tutte le molecole sono dotate di un rivestimento elettronico, quando due molecole si avvicinano molto, prevalgono le forze repulsive: esse collidono, si scambiano energia, ma rimangono chimicamente non modificate.

Cos'è un urto efficace?

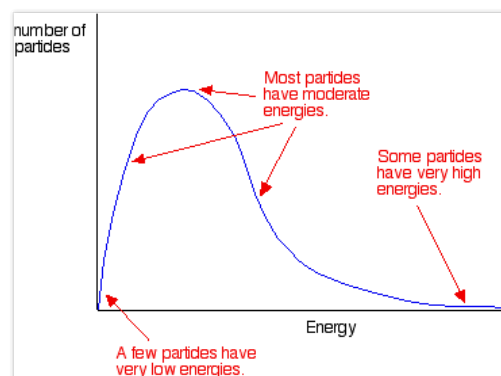
Affinché la reazione avvenga, è necessario che le molecole si urtino con un'energia superiore ad un valore di soglia detta ENERGIA DI ATTIVAZIONE (E_a).

La legge della distribuzione delle energie cinetiche formulata da Boltzmann dice che la probabilità

che una molecola abbia un'energia cinetica E è proporzionale ad un fattore $e^{-\frac{E_A}{RT}}$.



Diagrammi di distribuzione delle energie.



Il fattore sterico

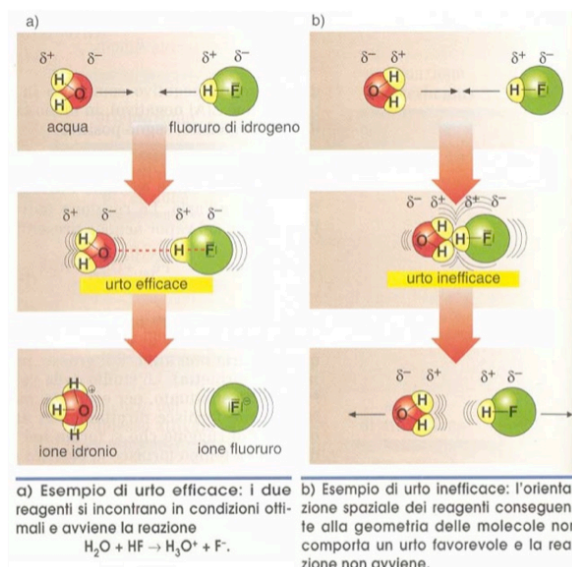
Spesso, per ottenere la rottura e la formazione dei legami interessati, occorre che le molecole si avvicinino ad una distanza opportuna e siano orientate correttamente l'una rispetto all'altra. Il peso di questo fattore aumenta con la complessità strutturale delle molecole reagenti.

Cosa cambia nelle reazioni in soluzione?

Solvatazione: una molecola di soluto è circondata da un numero variabile di molecole di solvente (4-12), con le quali instaura dei legami deboli.

Queste interazioni rallentano la diffusione dei reagenti, ma aumentano notevolmente i tempi di contatto tra loro. Le reazioni in soluzione sono controllate dal fenomeno della diffusione. La

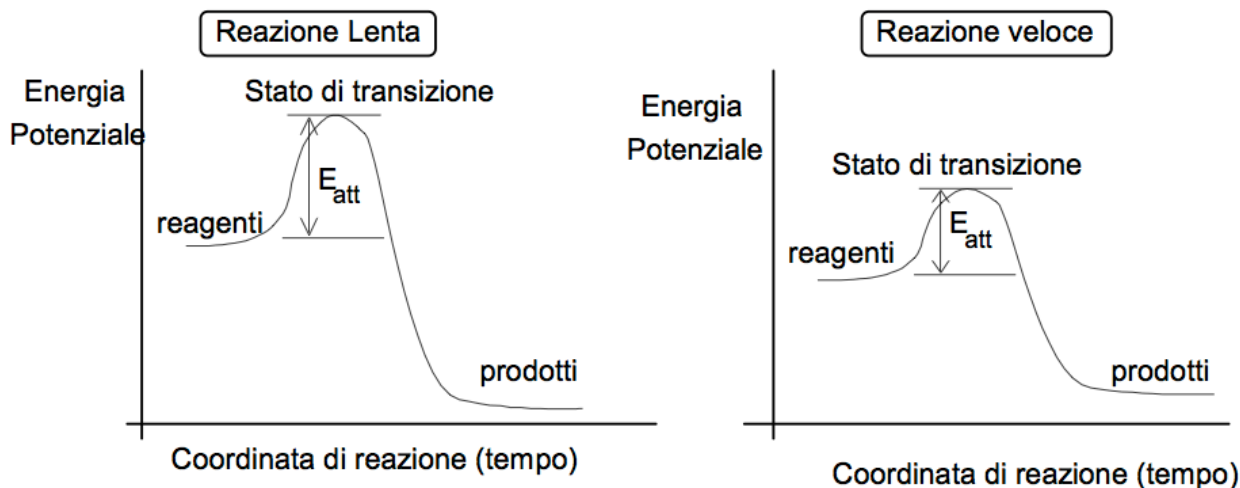
diffusione dipende dalla natura del solvente. Se le molecole di solvente sono grandi, instaurano notevoli forze reciproche impedendo il moto delle molecole di reagente e diminuendo la velocità di reazione. In solventi poco viscosi, invece, la velocità aumenta.



La teoria del complesso attivato

Se riportiamo in un grafico cartesiano come varia l'energia del sistema durante la trasformazione dei reagenti nei prodotti, si ottiene di solito una curva con un MASSIMO.

Ciò viene interpretato con la necessità di modificare la geometria delle molecole reagenti e di indebolire alcuni dei loro legami.

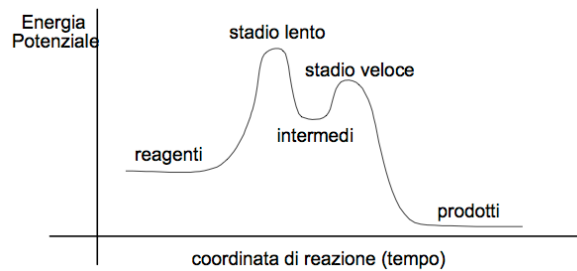


Il punto di massima energia corrisponde ad una configurazione instabile del sistema detto COMPLESSO ATTIVATO o STATO DI TRANSIZIONE.

Questo NON è una specie chimica stabile, in quanto basta una minima perturbazione a provocare la sua evoluzione o verso i prodotti o verso i reagenti.

L'energia di attivazione è la differenza tra l'energia (entalpia) dello stato di transizione e quella dei reagenti.

Nelle reazioni a più stadi deve essere superata più di una barriera energetica (si formano diversi stadi di transizione e dei composti intermedi) e la velocità complessiva della reazione dipende dallo stadio più lento.



Cos'è un catalizzatore?

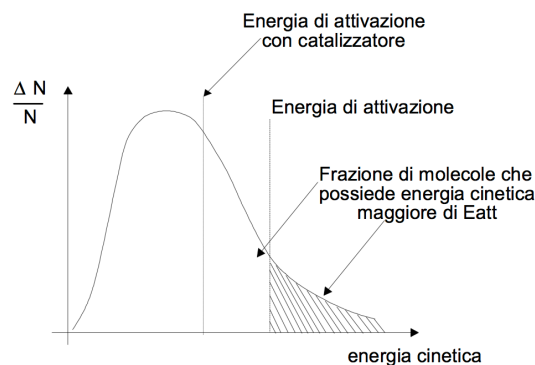
È una sostanza che, pur non comparando nella stechiometria del processo, è capace di aumentare la velocità di una reazione.

Un catalizzatore NON ha alcun effetto sulla posizione di un equilibrio chimico, in quanto accelera in ugual misura la reazione diretta e quella inversa. Riduce soltanto il tempo necessario per raggiungere l'equilibrio.

Come è interpretato l'effetto di un catalizzatore?

La presenza del catalizzatore offre ai reagenti un **percorso (meccanismo) alternativo**, caratterizzato da un'energia di attivazione più bassa.

Poiché la dipendenza della k dall'energia di attivazione è di tipo esponenziale, anche piccoli abbassamenti di E_a si traducono in notevoli aumenti della velocità.



I processi autocatalitici

Sono quelle reazioni nelle quali gli stessi prodotti fungono da catalizzatori.

Le reazioni eterogenee

Sono le reazioni in cui almeno uno dei reagenti si trova in una fase diversa dagli altri.

Adsorbimento superficiale

È il fenomeno di adesione delle molecole di un gas sulla superficie di un solido, provocato da interazioni di tipo attrattivo.

Esso provoca un addensamento, cioè un aumento della concentrazione delle molecole del gas sulla superficie.

L'adsorbimento fisico

È governato dalle forze di Van der Waals e dipende sostanzialmente dalla polarizzabilità delle molecole.

Queste interazioni avvengono a distanza molto maggiori rispetto alle interazioni di tipo chimico e liberano quantità minori di energia (circa 10 kcal/mol al max), perché non comportano la condivisione di elettroni.

È un processo reversibile, favorito da un abbassamento di T e in genere rapido.